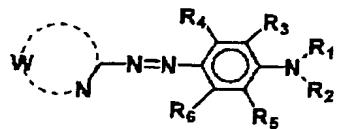


[Claim 1] An ink for ink jet recording, comprising an azo dye represented by the following general formula (I):

[Formula 1]

General Formula (I)



In general formula (I) R<sub>1</sub> represents a substituted or unsubstituted aryl group or a substituted or unsubstituted heterocyclic group, R<sub>2</sub> represents a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkyl group, a substituted or unsubstituted aryl group, a substituted or unsubstituted cycloalkyl group, a substituted or unsubstituted alkenyl group, a substituted or unsubstituted aralkyl group, or a substituted or unsubstituted heterocyclic group, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, and R<sub>6</sub> each independently a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group, an aryl group, a heterocyclic group, a cyano group, a hydroxyl group, a nitro group, an amino group, an alkylamino group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amido group, an arylamino group, an ureido group, a sulfamoylamino group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkoxy carbonylamino group, a sulfonamido group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a sulfonyl group,

an alkoxycarbonyl group, a heterocyclic oxy group, an azo group, an acyloxy group, a carbamoyloxy group, a silyloxy group, an aryloxycarbonyl group, an aryloxycarbonylamino group, an imido group, a heterocyclic thio group, a sulfinyl group, a phosphoryl group, an acyl group, or an ionichydrophilic group, these groups may be further substituted, respectively, and furthermore R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>1</sub>, or R<sub>2</sub> and R<sub>5</sub> may combine with each other to form a ring, respectively. W represents an atomic group necessary to form a nitrogen-containing five or six-member heterocycle (A cycle condensed with another ring can be further formed).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-53777

(P2002-53777A)

(43)公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 D 11/00  
B 4 1 J 2/01  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 B 29/09

識別記号

F I  
C 0 9 D 11/00  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 B 29/09  
B 4 1 J 3/04

テマコト<sup>\*</sup> (参考)  
2 C 0 5 6  
E 2 H 0 8 6  
B 4 J 0 3 9  
1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 34 頁)

(21)出願番号 特願2000-237911(P2000-237911)

(22)出願日 平成12年8月7日 (2000.8.7)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 立石 桂一  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 藤原 淑記  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 アゾ色素及びそれを含むインクジェット記録用インク、並びにインクジェット記録方法

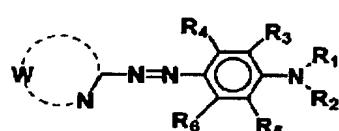
(57)【要約】

【課題】 新規なヘテリルアニリンアゾ色素、並びに、良好な色相を有し、光及びオゾンガス堅牢性の高い画像を形成可能なインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 下記一般式(I)で表されるアゾ色素を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクである。式中、R<sub>1</sub>はアリール基等を表し、R<sub>2</sub>は水素原子等を表し、Wは含窒素ヘテロ5~6員環を形成するのに必要な原子群を表す。また、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、前記インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法である。更に、下記一般式(IV)で表されることを特徴とするアゾ色素である。式中、Xはハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値が0.20以上の電子吸引性基を表し、Yは2級又は3級アルキル基等を表し、Aは、5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

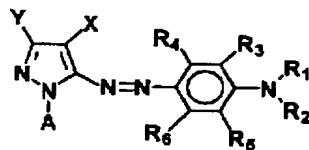
【化1】

一般式(I)



【化4】

一般式(IV)

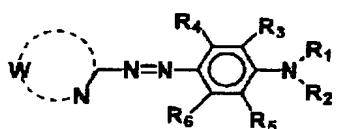


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるアゾ色素を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

## 【化1】

## 一般式(I)



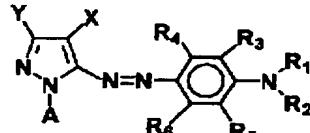
一般式(I)中、R<sub>1</sub>は、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>2</sub>は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシリル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、へ

テロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、各々は更に置換基を有していてもよい、更に、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>1</sub>、及びR<sub>2</sub>とR<sub>6</sub>が各々結合して環を形成していてもよい。Wは含窒素ヘテロ5～6員環(更に他の環と縮合環を形成可)を形成するのに必要な原子群を表す。

【請求項2】 前記一般式(I)で表されるアゾ色素が、下記一般式(II)で表されるアゾ色素である請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

## 【化2】

## 一般式(II)

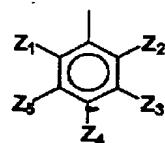


一般式(II)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ、前記一般式(I)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>と同義である。Xはハメットの置換基定数σp値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Yは、置換もしくは無置換の2級もしくは3級アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。

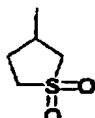
【請求項3】 前記一般式(II)におけるAが、下記一般式(III)のいずれかで表される請求項2に記載のインクジェット記録用インク。

## 【化3】

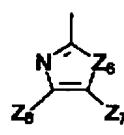
## 一般式(III)



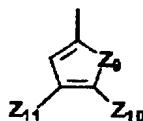
(III-1)



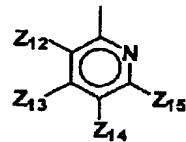
(III-2)



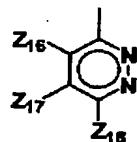
(III-3)



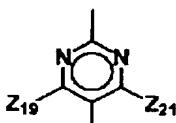
(III-4)



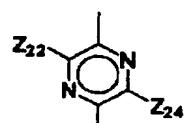
(III-5)



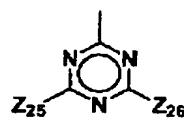
(III-6)



(III-7)



(III-8)



(III-9)

一般式 (III) 中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 、 $Z_{15}$ 、 $Z_{16}$ 、 $Z_{17}$ 、 $Z_{18}$ 、 $Z_{19}$ 、 $Z_{20}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{23}$ 、 $Z_{24}$ 、 $Z_{25}$ 及び $Z_{26}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。 $Z_6$ 及び $Z_9$ は、それぞれ独立に、 $-NR_7-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 $R_7$ は水素原子又は置換基を表す。

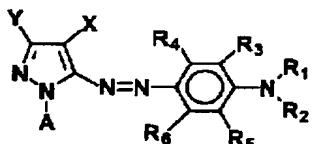
【請求項4】 前記イオン性親水性基が、カルボキシル基又はスルホ基である請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項5】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項1から4のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項6】 下記一般式 (IV) で表されることを特徴とするアゾ色素。

【化4】

一般式 (IV)

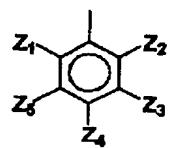


一般式 (IV) 中、Xはハメットの置換基定数σ p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。R<sub>1</sub>は、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>2</sub>は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、10ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、各々は更に置換基を有してもよく、更に、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及びR<sub>2</sub>とR<sub>5</sub>が各々結合して環を形成してもよい。Yは、置換もしくは無置換の2級もしくは3級アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。

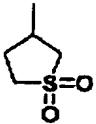
【請求項7】 前記一般式 (IV) におけるAが、下記一般式 (V) のいずれかで表される請求項6に記載のアゾ色素。

【化5】

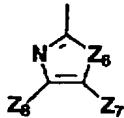
一般式(V)



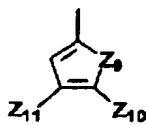
(V-1)



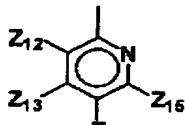
(V-2)



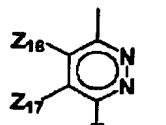
(V-3)



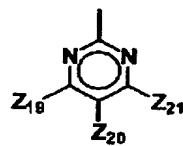
(V-4)



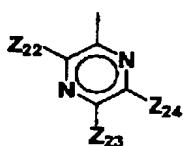
(V-5)



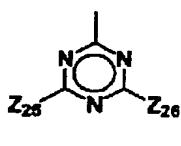
(V-6)



(V-7)



(V-8)



(V-9)

一般式(V)中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_6$ 、 $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 、 $Z_{15}$ 、 $Z_{16}$ 、 $Z_{17}$ 、 $Z_{18}$ 、 $Z_{19}$ 、 $Z_{20}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{23}$ 、 $Z_{24}$ 、 $Z_{25}$ 及び $Z_{26}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。 $Z_6$ 及び $Z_9$ は、それぞれ独立に、 $-NR_7-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表す。R<sub>7</sub>は水素原子又は置換基を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なヘテリルアニリンアゾ色素及び該色素を含むインクジェット記録用インク、並びにインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】特定の色素を含有する画像記録材料としては、画像、特にカラー画像を形成するための材料が主流であって、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、

印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。

【0003】インクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気(特にNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、オゾン)、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を検索することは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性及びオゾンガス堅牢性に優れた色素が強く望まれている。これまでピラゾールアゾ色素系としては、特開昭55-161856号、同61-36362号、同61-152768号、特開平6-145543号、特開平7-224230号、米国特許第4650861号、同4301070号、特表平11-5049

58号等が開示されているが、いずれも色相と堅牢性を両立させるには至っていないのが現状である。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、1) インクジェット用染料及び該染料合成中間体として有用であり、また、有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る特定の構造の新規なヘテリルアニリンアゾ色素誘導体を提供し、2) 該ヘテリルアニリンアゾ色素誘導体の使用により、良好な色相を有し、光及びオゾンガス堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

#### 【0005】

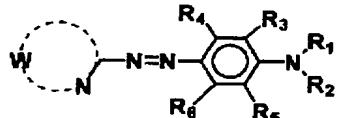
【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性の高いヘテリルアニリンアゾ色素誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の置換基を有する色素構造の下記一般式(I)で表されるアゾ色素により、前記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式(I)で表されるアゾ色素を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクである。

#### 【0006】

#### 【化6】

##### 一般式(I)



【0007】一般式(I)中、R<sub>1</sub>は、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>2</sub>は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハログン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル

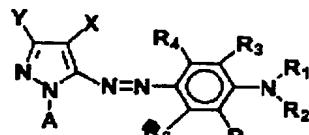
基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、各々は更に置換基を有していてもよく、更に、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>が各々結合して環を形成していてもよい。Wは含窒素ヘテロ5～6員環(更に他の環と縮合環を形成可)を形成するのに必要な原子群を表す。

<2> 下記一般式(II)で表されるアゾ色素を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクである。

#### 【0008】

#### 【化7】

##### 一般式(II)



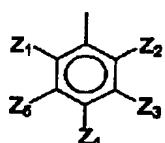
【0009】一般式(II)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ、前記一般式(I)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>と同義である。Xはハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Yは、置換もしくは無置換の2級もしくは3級アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不饱和結合を有していてもよい。

<3> 前記一般式(II)におけるAが、下記一般式(III)のいずれかで表される前記<2>に記載のインクジェット記録用インクである。

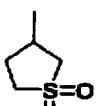
#### 【0010】

#### 【化8】

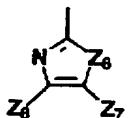
### 一般式(三)



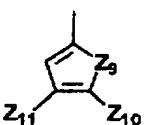
(III-1)



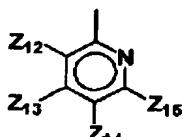
(III-2)



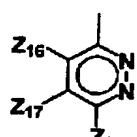
(III-3)



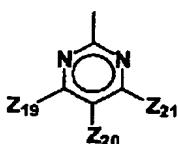
(四一)



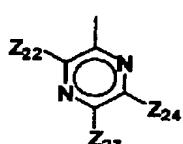
672



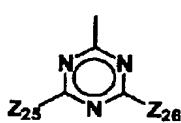
-18



(III-7)



(III-8)



(III-8)

【0011】一般式 (III) 中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 、 $Z_{15}$ 、 $Z_{16}$ 、 $Z_{17}$ 、 $Z_{18}$ 、 $Z_{19}$ 、 $Z_{20}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{23}$ 、 $Z_{24}$ 、 $Z_{25}$ 及び $Z_{26}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。 $Z_6$ 及び $Z_9$ は、それぞれ独立に、 $-NR_7-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 $R_7$ は水素原子又は置換基を表す。

<4> 前記イオン性親水性基が、カルボキシル基又はスルホ基である前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

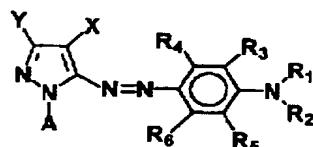
<5> 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、前記<1>から<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法である。

< 6 > 下記一般式 (IV) で表されることを特徴とするアゾ色素である。

[0013]

[化9]

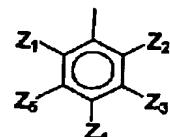
### 一般式 (IV)



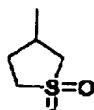
【0013】一般式(IV)中、Xはハメットの置換基定数σp値が0.20以上の電子吸引性基を表す。R<sub>1</sub>は、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>2</sub>は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハログン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、40 ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシリオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシリル基、又はイオン性親

水性基を表し、各々は更に置換基を有していてもよく、更に、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>1</sub>、及びR<sub>2</sub>とR<sub>5</sub>が各々結合して環を形成していてもよい。Yは、置換もしくは無置換の2級もしくは3級アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、この環は置換されていてもよいし、飽和環\*

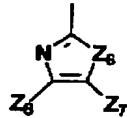
## 一般式(V)



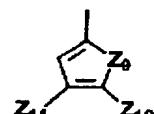
(V-1)



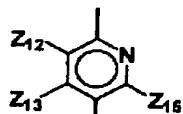
(V-2)



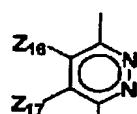
(V-3)



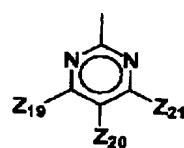
(V-4)



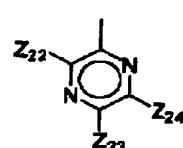
(V-5)



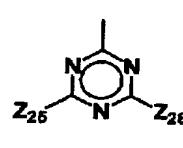
(V-6)



(V-7)



(V-8)



(V-9)

【0015】一般式(V)中、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>、Z<sub>5</sub>、Z<sub>7</sub>、Z<sub>8</sub>、Z<sub>10</sub>、Z<sub>11</sub>、Z<sub>12</sub>、Z<sub>13</sub>、Z<sub>14</sub>、Z<sub>15</sub>、Z<sub>16</sub>、Z<sub>17</sub>、Z<sub>18</sub>、Z<sub>19</sub>、Z<sub>20</sub>、Z<sub>21</sub>、Z<sub>22</sub>、Z<sub>23</sub>、Z<sub>24</sub>、Z<sub>25</sub>及びZ<sub>26</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシリ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレトイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。Z<sub>6</sub>及びZ<sub>9</sub>は、それぞれ独立に、-NR<sub>7</sub>-、酸素原子、又は硫黄原子を表す。R<sub>7</sub>は水素原子又は置換基を表す。

## 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値について若干説明する。ハメット則は、ベ

30

40

ンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数にはσ<sub>p</sub>値とσ<sub>m</sub>値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lang's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式(I)又は(II)で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なくσ<sub>p</sub>値を使用する。本発明においては今後、σ<sub>p</sub>値をこのような意味で使用する。

【0017】[アゾ色素]まず、本発明における一般式(I)で表されるアゾ色素について詳細に説明する。

## 【0018】

\*であっても不饱和結合を有していてもよい。

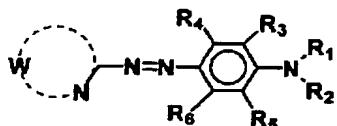
<7>前記一般式(IV)におけるAが、下記一般式(V)のいずれかで表される前記<6>に記載のアゾ色素である。

【0014】

【化10】

【化11】

一般式(I)



【0019】前記一般式(I)において、R<sub>1</sub>は、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0020】R<sub>1</sub>は、更に以下のような置換基を有してもよい。例えば、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基、詳しく述べ（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、2-メタノスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタノスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシリルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタニアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ）、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド）、スルファモイルアミノ基（例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブチルチオ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）。

【0021】アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタノスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカン）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル）、スルファモイル基

（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル）、スルホニル基（例えば、メタノスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル）、ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ビ

10 バロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-ブロパノイルフェニルアゾ）、アシリルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）、スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、アシリ基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル）、イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基）が挙げられる。

【0022】R<sub>1</sub>が表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、p-クロロフェニル及び2,4,6-トリメチルフェニルが含まれる。

【0023】R<sub>1</sub>が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基及び無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、3-ピリジル基、2-チエニル基及び2-フリル基が含まれる。

【0024】前記一般式(I)において、R<sub>2</sub>は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0025】R<sub>2</sub>は、上記R<sub>1</sub>で例示したような基で更に置換されていてもよい。

【0026】R<sub>2</sub>が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。更に好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル及び4-スルホブチルが含まれる。

【0027】R<sub>2</sub>が表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル及びp-クロロフェニルが含まれる。

【0028】R<sub>2</sub>が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0029】R<sub>2</sub>が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基及び無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0030】R<sub>2</sub>が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、及び2-フェネチル基が含まれる。

【0031】R<sub>2</sub>が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基及び無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基及び2-フリル基が含まれる。

【0032】前記一般式(I)において、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、

アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシリル基、又はイオン性親水性基を表す。

【0033】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基及びアルコキシカルボニル基が好ましい。更には、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基及びスルファモイル基が特に好ましい。

【0034】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、上記R<sub>1</sub>で例示したような基で更に置換されていてもよい。

【0035】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

【0036】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル及び4-スルホブチルが含まれる。

【0037】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0038】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基及び無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0039】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。前記置換

基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリル基の例には、ベンジル基、及び2-フェネチル基が含まれる。

【0040】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7～12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル及びm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0041】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基及び無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基及び2-フリル基が含まれる。

【0042】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基及び無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が含まれる。

【0043】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0044】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及びo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0045】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアミド基には、置換基を有するアミド基及び無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオニアミド基、ベンズアミド基及び3、5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0046】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0047】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基及びアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0048】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0049】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基及び無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオ基及びエチルチオ基が含まれる。

【0050】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基及び無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基及びp-トリルチオ基が含まれる。

【0051】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0052】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基及び無置換のスルホンアミド基が含まれる。前記スルホンアミド基としては、炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、及び3-カルボキシ

ベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0053】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0054】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基及びジ（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0055】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すスルホニル基としては、メタスルホニル基及びフェニルスルホニル基が含まれる。

【0056】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0057】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基及び無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、5員又は6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシリ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0058】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基及び無置換のアゾ基が含まれる。前記アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0059】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0060】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0061】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基及び無置換のシリ

ルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0062】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0063】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0064】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すイミド基には、置換基を有するイミド基及び無置換のイミド基が含まれる。前記イミド基の例には、N-フタルイミド基及びN-スクシンイミド基が含まれる。

【0065】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基及び無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基としては、5員又は6員環のヘテロ環を有することが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0066】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すスルフィニル基には、置換基を有するスルフィニル基及び無置換のスルフィニル基が含まれる。前記スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニル基が含まれる。

【0067】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基及び無置換のホスホリル基が含まれる。前記ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基及びフェニルホスホリル基が含まれる。

【0068】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すアシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

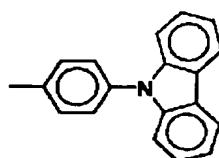
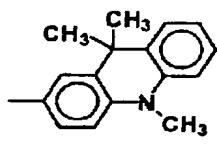
【0069】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が表すイオン性親水性基には、カルボキシル基、スルホ基、及び4級アンモニウム基が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基及びスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基及びスルホ基は塩の状態であ

つてもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0070】前記一般式（I）において、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>6</sub>の各々は、環を形成してもよい。環を形成する場合の好ましい例を以下に示す。

【0071】

【化12】



【0072】前記一般式（I）において、Wは含窒素ヘテロ5～6員環（更に他の環と縮合環を形成可）を形成するのに必要な原子群を表す。

【0073】前記一般式（I）において、Wが形成する好ましい含窒素ヘテロ環及びその縮合環としては、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、3H-ピロール、3H-インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール等が挙げられ、ピラゾール、トリアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールのものが好ましく、ピラゾールのものが特に好ましい。

【0074】前記一般式（I）で表されるアゾ色素として特に好ましい組み合わせは、R<sub>1</sub>は、アリール基、ヘテロ環基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）であり、特に好ましいものはアリール基である。R<sub>2</sub>はアルキル基又はアリール基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）であり、特に好ましいものはアリール基である。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子である。R<sub>6</sub>はアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基であり、更に好ましくはアミド基、ウレイド基、スルホンアミド基であり、特に好ましくはアミド基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）である。Wが形成する含窒素ヘテロ環は、ピラゾール、トリアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールのものが好ましく、特にピラゾール環が好ましい。

【0075】尚、前記一般式（I）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

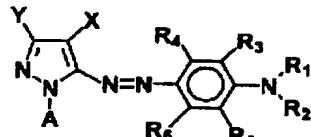
【0076】前記一般式（I）で表されるアゾ色素の中

でも、下記一般式（II）で表される構造のアゾ色素が好ましい。以下に本発明の一般式（II）で表されるアゾ色素について詳しく説明する。

【0077】

【化13】

一般式（II）



【0078】前記一般式（II）において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ、前記一般式（I）におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>と同義であり、好ましいR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>の例も同じである。

【0079】前記一般式（II）中、Xはハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値が0.20以上の電子吸引性基を表す。好ましくは、0.30以上の電子吸引性基を表す。上限としては1.0以下の電子吸引性基である。

【0080】σ<sub>p</sub>値が0.20以上の電子吸引性基であるXの具体例としては、アシリル基、アシリルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシリルチオ基、スルファモイル基、チオシアネット基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、σ<sub>p</sub>値が0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネット基が挙げられる。

【0081】Xは、上記R<sub>1</sub>で例示したような基で更に置換されていてもよい。

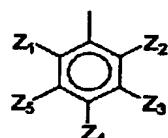
【0082】Xの好ましい例としては、炭素数2～12のアシリル基、炭素数2～12のアシリルオキシ基、炭素数1～12のカルバモイル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、炭素数7～18のアリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキルスルフィニル基、炭素数6～18のアリールスルフィニル基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のスルファモイル基、炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、炭素数1～12のハロゲン化アルキルオキシ基、炭素数1～12のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数7～18のハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上のσ<sub>p</sub>0.20以上の他の電子吸引性基で置換された炭素数7～18のアリール基、及び窒素原子、酸素原

子、又はイオウ原子を有する5～8員環で炭素数1～18のヘテロ環基を挙げることができる。

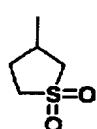
【0083】更に好ましい例は、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基及び炭素数1～12のハロゲン化アルキル基である。Xとして特に好ましい例は、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、最も好ましい例は、シアノ基である。

【0084】前記一般式(II)において、Yは、置換もしくは無置換の2級もしくは3級アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、又は、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。更に好ましくは、2級もしくは3級アルキル基、又はアリール基を表す。最も好ましくは3級アルキル基を表す。具体的にはイソプロピル基、t-ブチル基、フェニル基、ベンゾチアゾリル基を表す。最も好ましくは3級アルキル基である。またこれ等の置換基は更に置換されていてもよく、その置換基としてはヒ

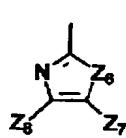
## 一般式(III)



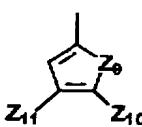
(III-1)



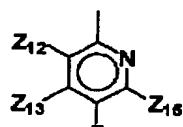
(III-2)



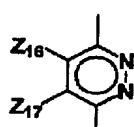
(III-3)



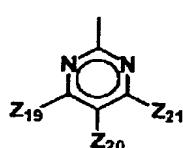
(III-4)



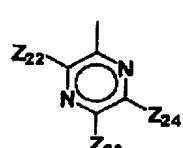
(III-5)



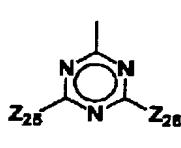
(III-6)



(III-7)



(III-8)



(III-9)

【0089】前記一般式(III)において、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>及びZ<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキラミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カ

40 ルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。

【0090】Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>及びZ<sub>5</sub>の具体例は、前記一般式(I)中の置換基R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>で前述した例を挙げることができる。

【0091】Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>及びZ<sub>5</sub>の好ましい例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシ

\*ドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。

【0085】前記一般式(II)において、Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げられる。

【0086】Aで形成される環としては、例えば、ベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロヘプタン環、シクロオクタジエン環、オキサン環、チアン環等が挙げられ、これらの環は、上記置換基R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>で例示したような基で更に置換されていてもよい。

【0087】Aで形成される環は、下記一般式(III)のいずれかで表される置換基(III-1～III-9)が好ましい。

【0088】

【化14】

カルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、及びイオン性親水性基であり、更に、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 及び $Z_5$ のうち、少なくとも2つの置換基の $\sigma p$ 値の合計が0.4以上の置換基で置換されていることが好ましい。

【0092】更に $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 及び $Z_5$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルホニル基、又はイオン性親水性基を表すことが最も好ましく、更に、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 及び $Z_5$ のうち、少なくとも2つの置換基の $\sigma p$ 値の合計が0.4以上の置換基で置換されていることが最も好ましい。

【0093】 $Z_6$ 及び $Z_9$ は、それぞれ独立に、 $-NR_7$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 $R_7$ は水素原子又は置換基を表す。

【0094】 $R_7$ の置換基としての例は、前記一般式(I)中の $R_3$ ～ $R_6$ と同義であり、好ましい例も同様である。

【0095】 $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 、 $Z_{15}$ 、 $Z_{16}$ 、 $Z_{17}$ 、 $Z_{18}$ 、 $Z_{19}$ 、 $Z_{20}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{23}$ 、 $Z_{24}$ 、 $Z_{25}$ 及び $Z_{26}$ は、それぞれ、一般式

(II)における $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ と同義である。

【0096】更には、 $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 、 $Z_{15}$ 、 $Z_{16}$ 、 $Z_{17}$ 、 $Z_{18}$ 、 $Z_{19}$ 、 $Z_{20}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{23}$ 、 $Z_{24}$ 、 $Z_{25}$ 及び $Z_{26}$ の好ましい例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、及びイオン性親水性基である。

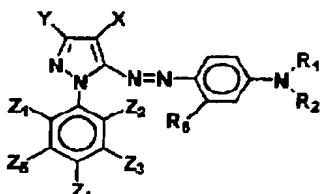
【0097】更に $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 、 $Z_{15}$ 、 $Z_{16}$ 、 $Z_{17}$ 、 $Z_{18}$ 、 $Z_{19}$ 、 $Z_{20}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{23}$ 、 $Z_{24}$ 、 $Z_{25}$ 及び $Z_{26}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、スルホニル基、又はイオン性親水性基であることが最も好ましい。

20 【0098】本発明の一般式(II)で表されるアゾ色素として好ましい組み合わせは、下記一般式(VI)で表される構造である。

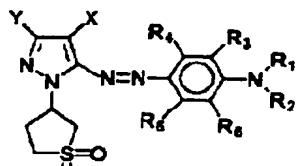
【0099】

【化15】

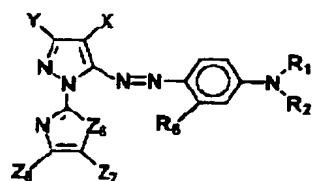
## 一般式(VI)



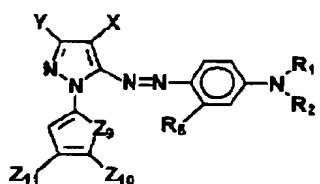
(VI-1)



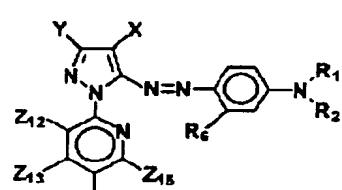
(VI-2)



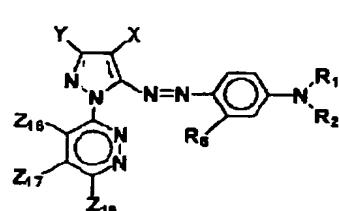
(VI-3)



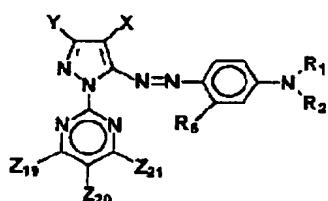
(VI-4)



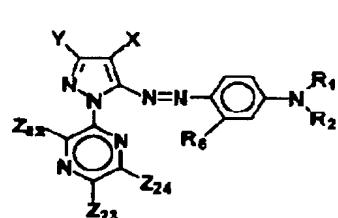
(VI-5)



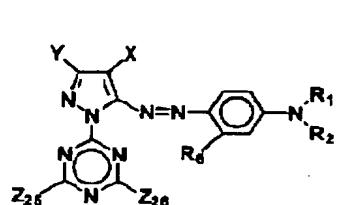
(VI-6)



(VI-7)



(VI-8)



(VI-9)

【0100】本発明の一般式(II)で表されるアゾ色素として特に好ましい組み合わせは、Xは、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、特に好ましくはシアノ基である。Yは、2級もしくは3級のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基であり、その中でも特にt-ブチル基である。R<sub>1</sub>は、アリール基、ヘテロ環基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）であり、特に好ましくはアリール基である。R<sub>2</sub>は、アルキル基又はアリール基であり（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）、特に好ましくはアリール基である。R<sub>6</sub>は、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基であり、更に好ましくはアミド基、ウレイド基、スルホンアミド基であり、特に好ましくはアミド基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）である。Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、ハロゲン原子、アルキル基である。Z<sub>3</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基及びイオン性親水性基であり、その中

40

でも特にイオン性親水性基、アミド基が好ましい。

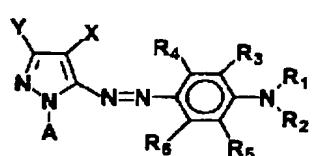
【0101】尚、前記一般式(II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0102】以下に、本発明の一般式(IV)で表されるピラゾリルアニリンアゾ色素誘導体について詳しく述べる。尚、一般式(IV)で表される化合物は、従来知られていない新規な構造の化合物であり、インクジェット用水溶性染料及び該水溶性染料合成中間体として有用であり、また、有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る化合物である。

【0103】

【化16】

## 一般式(IV)



【0104】前記一般式(IV)において、X、Y、A、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、前記一般式(II) \*

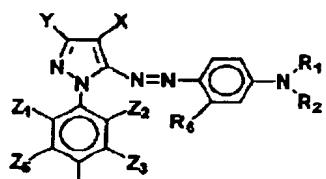
## 一般式(VII)

\*中のX、Y、A、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>と各々同義であり、好ましい例も同様である。

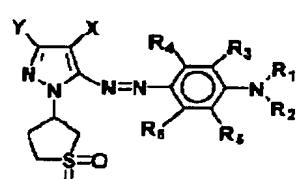
【0105】前記一般式(IV)で表されるアゾ色素は、下記一般式(VII)で表される構造であることが更に好ましい。

## 【0106】

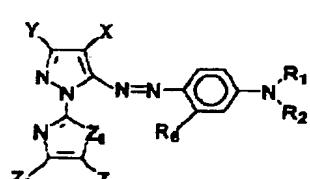
## 【化17】



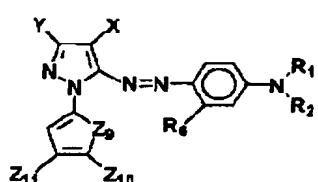
(VII-1)



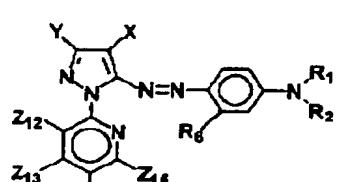
(VII-2)



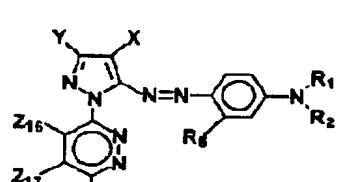
(VII-3)



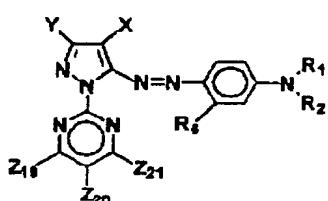
(VII-4)



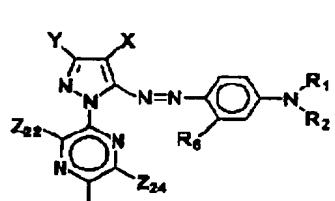
(VII-5)



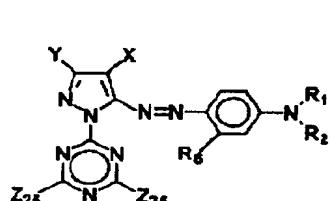
(VII-6)



(VII-7)



(VII-8)



(VII-9)

【0107】前記一般式(VII)において、X、Y、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>6</sub>、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>、Z<sub>5</sub>、Z<sub>6</sub>、Z<sub>7</sub>、Z<sub>8</sub>、Z<sub>9</sub>、Z<sub>10</sub>、Z<sub>11</sub>、Z<sub>12</sub>、Z<sub>13</sub>、Z<sub>14</sub>、Z<sub>15</sub>、Z<sub>16</sub>、Z<sub>17</sub>、Z<sub>18</sub>、Z<sub>19</sub>、Z<sub>20</sub>、Z<sub>21</sub>、Z<sub>22</sub>、Z<sub>23</sub>、Z<sub>24</sub>、Z<sub>25</sub>及びZ<sub>26</sub>は、前記一般式(VI)中のX、Y、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>、Z<sub>5</sub>、Z<sub>6</sub>、Z<sub>7</sub>、Z<sub>8</sub>、Z<sub>9</sub>、Z<sub>10</sub>、Z<sub>11</sub>、Z<sub>12</sub>、Z<sub>13</sub>、Z<sub>14</sub>、Z<sub>15</sub>、Z<sub>16</sub>、Z<sub>17</sub>、Z<sub>18</sub>、Z<sub>19</sub>、Z<sub>20</sub>、Z<sub>21</sub>、Z<sub>22</sub>、Z<sub>23</sub>、Z<sub>24</sub>、Z<sub>25</sub>及びZ<sub>26</sub>と各々同義であり、好ましい例も同様である。

【0108】尚、前記一般式(VII)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が

40 好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

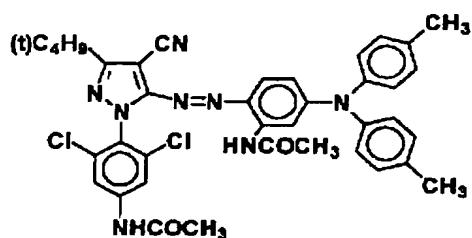
【0109】前記一般式(I)、(II)、(IV)で表されるアゾ色素の具体例(例示化合物101～130)を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではない。

## 【0110】

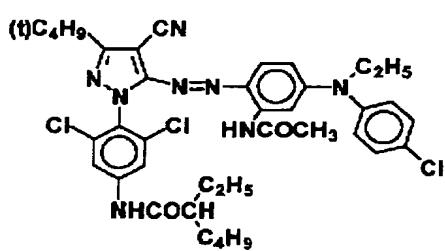
## 【化18】

31

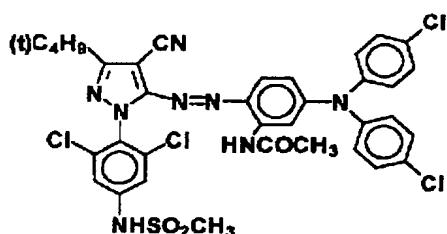
(101)



(102)



(103)

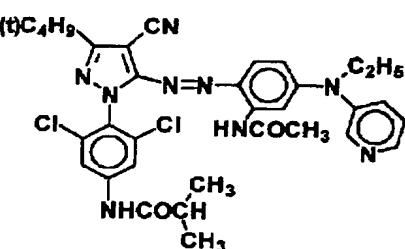


【0111】

【化19】

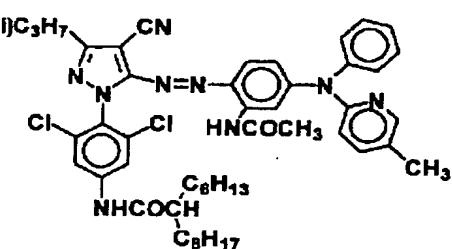
32

(104)



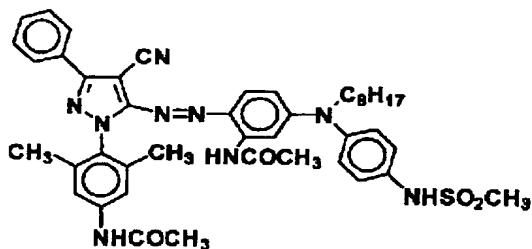
10

(105)



20

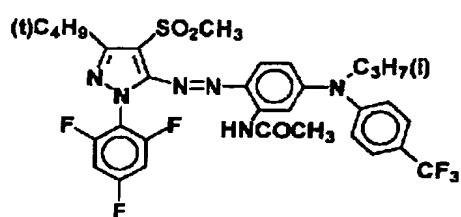
(106)



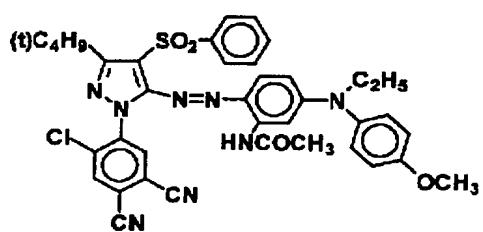
30 【0112】

【化20】

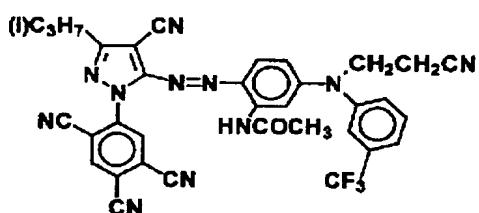
(107)



(108)



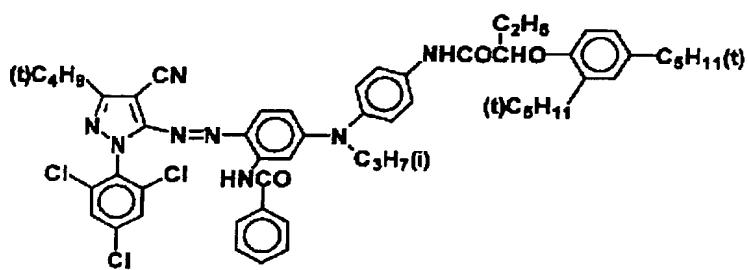
(109)



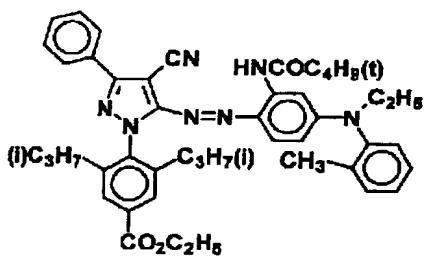
【0113】

【化21】

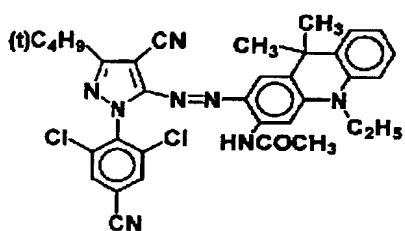
(110)



(111)



(112)

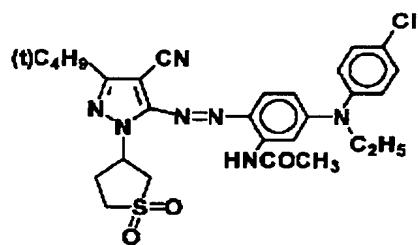


【0114】

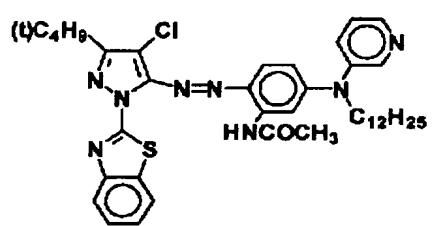
【化22】

37

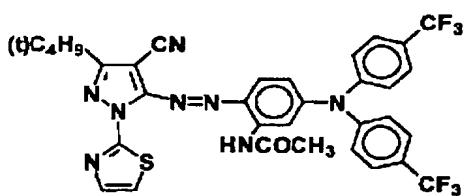
(113)



(114)



(115)

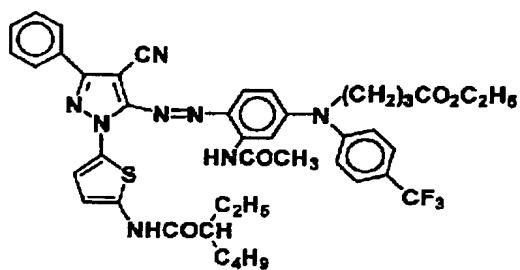


【0115】

【化23】

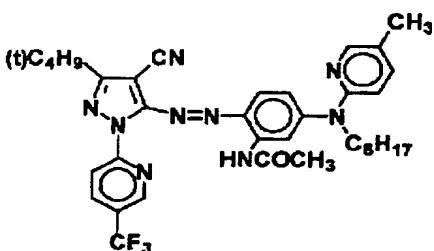
38

(116)



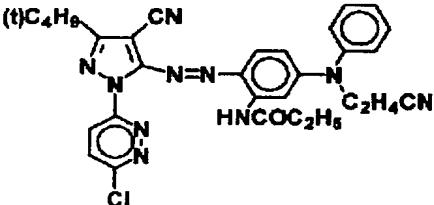
10

(117)



20

(118)



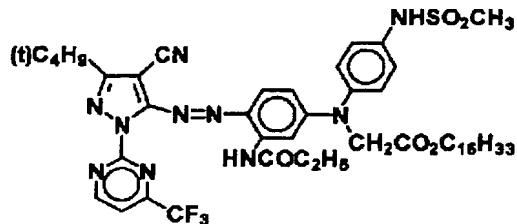
【0116】

【化24】

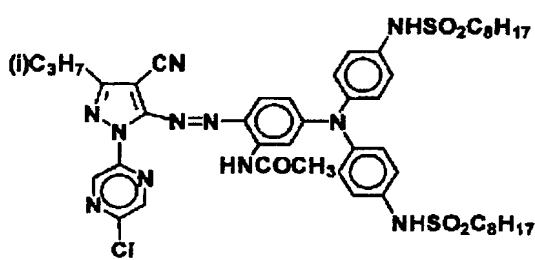
30

39

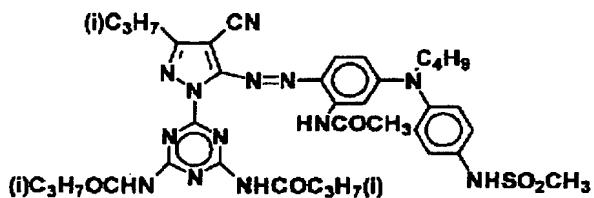
(119)



(120)



(121)

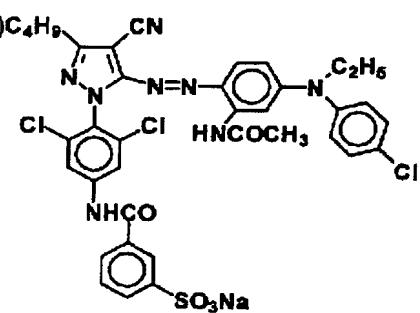


【0117】

【化25】

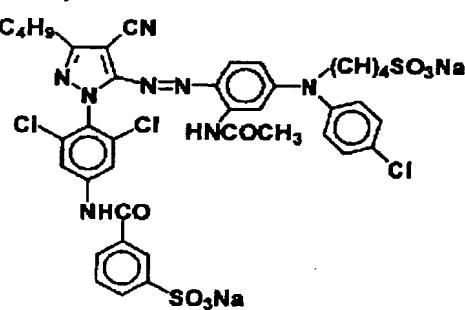
40

(122)



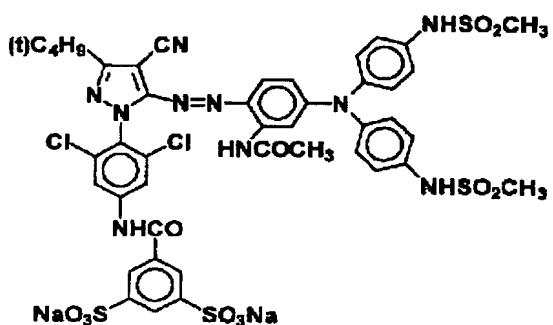
10

(123)



20

(124)

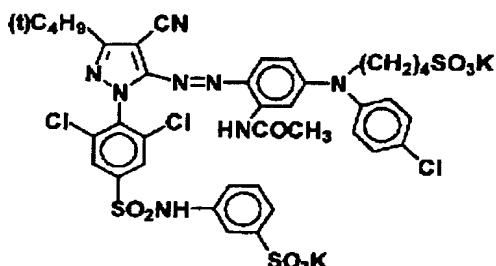


30

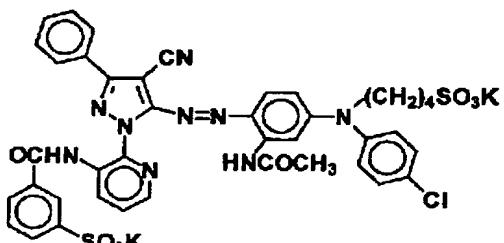
【0118】

【化26】

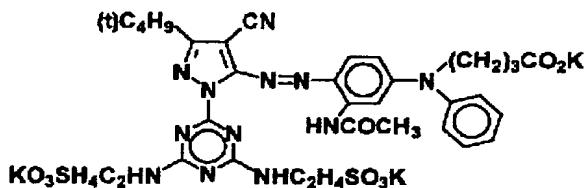
(125)



(126)



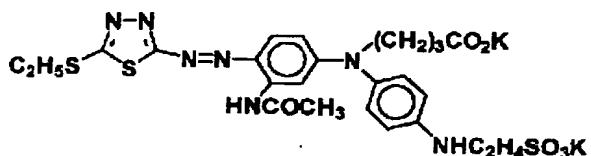
(127)



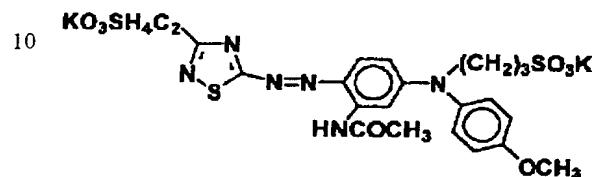
【0119】

【化27】

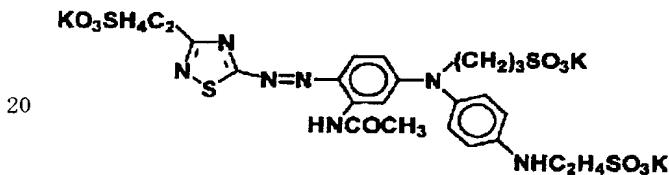
(128)



(129)



(130)



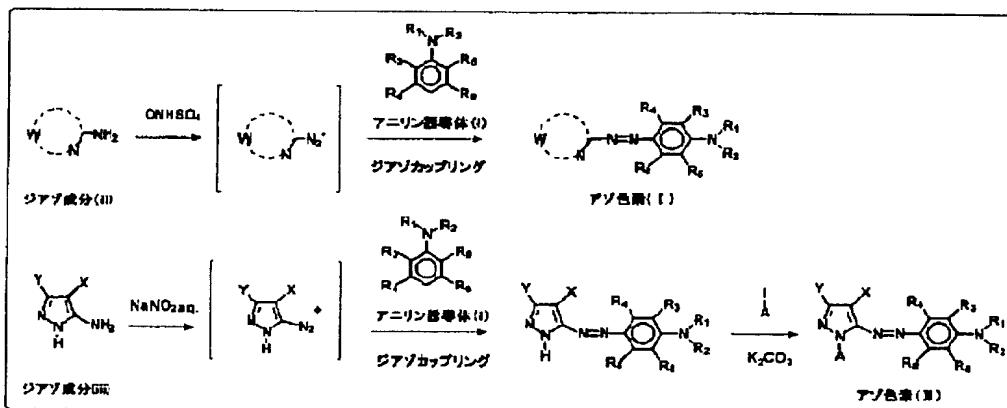
【0120】以下に、本発明のヘテリルアニリンアゾ色素誘導体の具体的合成例を示す。前記一般式(I)、(II)及び(IV)で表されるアゾ色素は、下記一般式(i)で表されるカップリング成分であるアニリン誘導体と、下記一般式(ii)で表されるジアゾ成分であるヘテロ環アミノ誘導体(5-アミノピラゾール等)とのジアゾカップリング反応により合成することができる。

30 以下に、前記一般式(I)、(II)及び(IV)で表されるアゾ色素の合成ルートの代表的な例(アゾ色素(I)及び(II))を以下に示す。

【0121】

【化28】

## 本発明アゾ色素の合成例



【0122】本発明で使用する出発物質である、ジアゾ成分(例えば、3-(2級又は3級アルキル)-4-シアノ-5-アミノピラゾール、3-アリール-4-シア

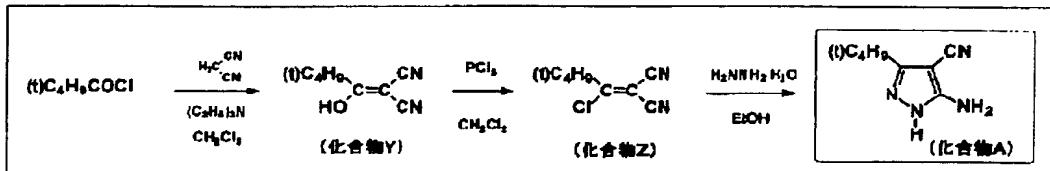
ノ-5-アミノピラゾール)は、米国特許第3,336,285号及びヘテロサイクルズ(Heterocycles), 20, 519 (1983) 及び特公平6-

19036号に記載されている方法を参考にすることによって合成することができる。代表的な例を以下に示す。

\* 【0123】  
【化29】

\*

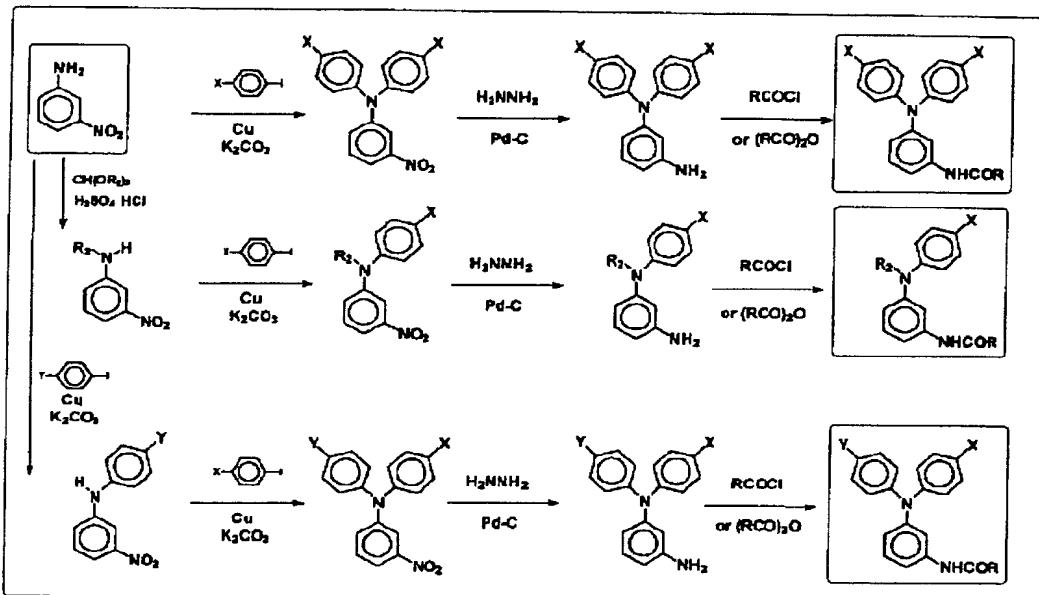
## 本発明アゾ色素のジアゾ成分合成例



【0124】また、本発明で使用する出発物質である、10※等を参考にすることによって合成することができる。代表的な例を以下に示す。  
Anilin Capra Components (Tetrahedron Letter) vol. 37, No 51, pp. 9207~9210 (1996) に記載されている方法※

【0125】  
【化30】

## 本発明アゾ色素のカプラー成分合成例



【0126】ヘテロ環アミン誘導体（5-アミノピラゾール等）のジアゾニウム塩の調製における、反応溶媒としては、有機溶媒（酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸等の脂肪族酸系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハログン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等）単独又は複数の種類の混合系として、あるいは更に有機溶媒と水との混合系及び水単独系を用いることができるが、このなかでも脂肪族酸系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、またこれらにアルコール系溶媒、水を混合して用いるのも好ましい。最も好ましい溶媒は、脂肪族酸系溶媒、エステ

ル系溶媒の有機溶媒単独系、水との混合系及び水単独系である。

【0127】また酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、メタシスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタノンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸等単独又は複数の種類の混合系として、何れの酸を用いることができ、このなかでも硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタノンスルホン酸が好ましい。最も好ましい酸は、硫酸、ヘプタデカフルオロオクタノンスルホン酸である。

【0128】ジアゾ化剤としては、亜硝酸ナトリウム又は亜硝酸ナトリウム水溶液、亜硝酸カリウム又は亜硝酸カリウム水溶液、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸（硫酸溶液）を用いることができ、このなかでも亜硝酸ナトリウム水溶液、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸（硫酸溶液）が好ましい。最も好ましいジアゾ化剤は、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸（硫酸溶液）である。

【0129】ジアゾ化反応温度は、-78℃～50℃、好ましくは-20℃～20℃の範囲であることが好ましく、特に-20℃～10℃の範囲であることが好ましい。

【0130】ジアゾカップリング反応（アゾ色素化）における反応溶媒としては、有機溶媒（酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸等の脂肪族酸系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、2, 6-二チジン等ピリジン系溶媒等）単独又は複数の種類の混合系として、あるいは更に有機溶媒と水との混合系及び水単独系を用いることができるが、このなかでは脂肪族酸系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、またこれらにアルコール系溶媒、水を混合して用いるのも好ましい。特に、脂肪族酸系溶媒、アミド系溶媒単独又はこれらにアルコール系溶媒、水を混合して用いるのが好ましい。

【0131】また塩基としては、有機（トリメチルアミン水溶液、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールエチルアミン等の脂肪族アミン、N, N-ジテルアニリン、N, N-ジエチルアニリン等の芳香族アミン、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、2, 6-二チジン、ピリダジン、N-イミダゾール等の含窒素不飽和ヘテロ環等）、無機（酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸

塩、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物等）の何れを用いてもよいが、このなかでも脂肪族アミン、含窒素不飽和ヘテロ環及び酢酸塩が好ましい。特に、脂肪族アミン及び酢酸塩が好ましい。

【0132】ジアゾカップリング（アゾ色素化）反応温度は、-78℃～50℃、好ましくは-20℃～20℃の範囲が好ましく、-20℃～15℃の範囲が特に好ましい。

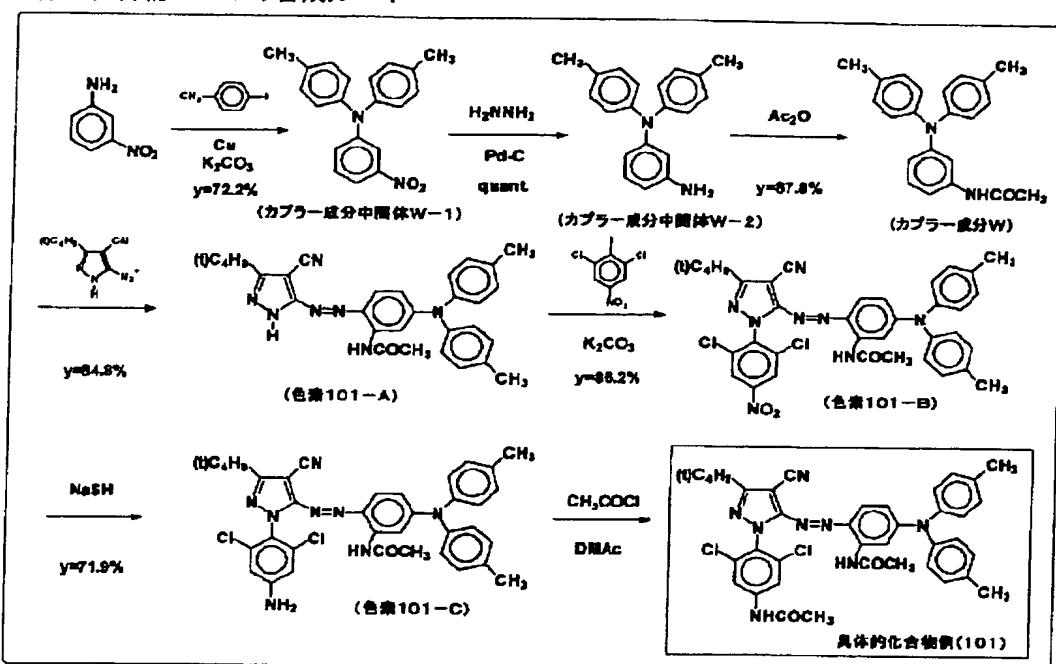
【0133】これらの反応によって得られる生成物は、通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。即ち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行い、供することができる。あるいは反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあけ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行った後、供することができる。またあるいは、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあけ中和して、あるいは中和せずに有機溶媒にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行った後、提供することができる。

【0134】本発明の代表的なアゾ色素誘導体は、下記合成スキームを参考に容易に合成できる。

30 【0135】

【化31】

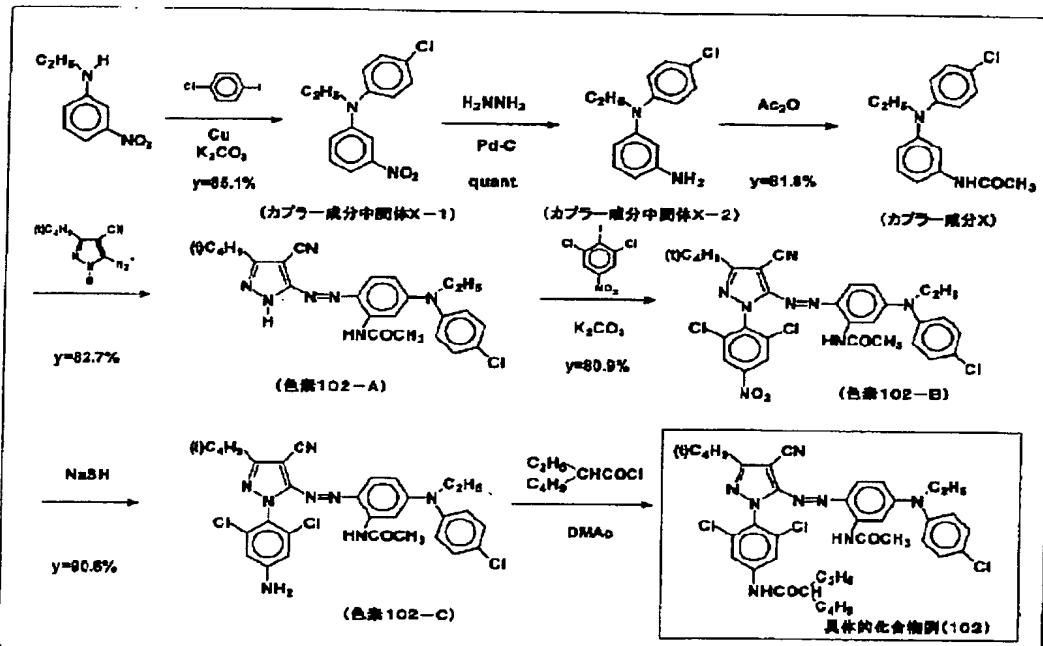
## 具体的化合物101の合成ルート



【0136】

\* \* 【化32】

## 具体的化合物102の合成ルート



【0137】即ち、上記合成スキームにより例示化合物の合成中間体であるヘテロ環アミン誘導体：ジアゾ成分化合物（A）及びカブラー成分アニリン誘導体：化合物（W）、（X）を合成し、引き続き上記ジアゾカップリング反応を用いて色素化を行い、更に、後続反応（求核置換反応・マイケル付加反応等）を行い、例示化合物（101）及び（102）等を誘導した。

【0138】

【合成例1】（具体的化合物例101の合成）

—ジアゾ成分化合物（A）の合成—

a) ジアゾ成分中間体化合物（Y）の合成

塩化ビバロイル（60 g）及びマロンニトリル（33 g）を塩化メチレン（500 mL）中に溶解して、攪拌機と滴下漏斗を備えたフラスコ中に入れた。トリエチルアミン（100 g）を内温5°C以下に保ちながら60分かけてゆっくりと添加した。引き続き、反応液を徐加温

しながら内温が室温になるまで攪拌した。次に、生成した塩酸トリエチルアミンを除去して、濾液から塩化メチレンが無くなるまで濃縮した。濃縮液を氷上に注ぎ、濃硫酸を用いて強酸性にした。析出した結晶を濾過した後、十分水洗し、一晩50°Cにて乾燥した。収量51.2g、收率68.4%。

【0139】b) ジアゾ成分中間体化合物 (Z) の合成  
得られたピバロイルマロンニトリル中間体 (Y) (51g) を塩化メチレン (500mL) 中に入れて攪拌することによってサスペンジョンにし、これに五塩化リン (78g) をゆっくりと添加して、室温にて16時間攪拌し続けた。この溶液に二酸化硫黄を20分間通して、溶媒をロータリーエバポレーターによって減圧留去した。残渣を氷上に注いで、析出した結晶を濾過した。得られた生成物は更に精製しなかった。

【0140】c) ジアゾ成分化合物 (A) の合成  
ヒドラジン-水和物 (15g) をエタノール (50mL) に溶解して、凝縮器、滴下漏斗、温度計及び磁気攪拌機を備えたフラスコ中に入れた。上で得られた中間体 (Z) (51g) のエタノール溶液 (200mL) を、温度が35°Cより高くならないよう速度で攪拌しながら添加した。その後、反応混合物を90分間緩やかに還流して、溶媒を一部除去して残渣を水で処理した。生成物を濾過して、水洗いし、50°Cにて一晩乾燥した。上で得られた粗結晶44gを(酢酸エチル/n-ヘキサン=2/1)を用いて再結晶して精製した。収量35.3g、收率71.7%。

【0141】-カプラー成分化合物 (W) の合成-  
d) カプラー成分中間体 (W-1) の合成  
m-ニトロアニリン (13.8g) をo-ジクロロベンゼン (200mL) 中にサスペンジョンし、攪拌しながらこれに炭酸カリウム (34.6g) と銅粉 (2g) をゆっくりと添加して、更にp-メチルヨウドベンゼン (98.12g) を添加した後、還流するまでゆっくりと加温した。その後、還流温度にて12時間攪拌し続けた。反応液を室温まで冷却した後、セライトろ過(無機物除去)し、濾液から減圧蒸留にて溶媒を除去した。残渣(オイル物)を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n}-\text{ヘキサン}$ )にて分離精製した後、( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ )から再結晶してカプラー成分中間体 (W-1)を得た。収量23g、收率72.2%。

【0142】e) カプラー成分中間体 (W-2) の合成  
上で得られた中間体 (W-1) (16g) をエタノール (200mL) 中にサスペンジョンし、10%Pd-C (1g) 添加し室温にて攪拌した。次に、ヒドラジン-水和物 (10mL) を5分間かけて泡立ちに注意しながら滴下した。引き続き、反応混合物を還流温度にて20分間攪拌した後、熱時セライトろ過して、濾液を温水に注ぎ、攪拌しながら室温になるまで徐冷した。析出した

固体物をデカンテーションして水溶液を除き、固体物を酢酸エチルに溶解した後、MgSO<sub>4</sub>にて乾燥し、濾過、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去した。収量14.4g、收率100%。

【0143】f) カプラー成分 (W) の合成

上で得られた中間体 (W-2) (14.4g) をアセトニトリル (100mL) 中に溶解した後、無水酢酸 (5.7mL) を滴下し、反応混合物を還流温度にて15分間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いてアセトニトリルを減圧留去し、得られたオイル状物にあらかじめ加温したn-ヘキサンを注入して、熱時攪拌した。室温まで攪拌しながら徐冷し、析出した結晶を濾過し室温にて一晩乾燥した。収量14.5g、收率87.8%。

【0144】g) 色素 (101-A) の合成

上で得られたジアゾ成分 (A) 3.3g、濃塩酸 (6mL)、水 (20mL) を内温5°Cで攪拌させ、亜硝酸ナトリウム (1.5g) を5分間で分割添加し、そのまま15分間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。カプラー成分 (W) (6.6g) に酢酸ナトリウム (20g)、酢酸 (100mL)、プロピオン酸 (50mL) を加えて攪拌し、内温5°Cに冷却した三つロフラスコに、上記調製したジアゾニウム塩を10分間かけて滴下した。ジアゾニウム塩添加後、更に反応液をそのまま30分攪拌させた後、反応液に酢酸エチル及び水を注中して分液抽出し、酢酸エチル層を飽和食塩水にて洗浄し、MgSO<sub>4</sub>にて乾燥した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{メタノール}$ から再結晶して、析出した色素 (101-A) を吸引濾過し、単離した。収量8.58g、收率84.8%。

【0145】h) 色素 (101-B) の合成

色素 (101-A) (5.1g) をDMAc (50mL) に室温にて溶解し、炭酸カリウム (2.1g) を添加し、引き続き3,5-ジクロロ-4-ニトロベンゼン (4.1g) を加え、100°Cにて2時間加熱攪拌させた。反応液を室温まで冷却し、攪拌しながら水にあけ、析出した色素 (101-B) を吸引濾過にて単離した。更にこの粗結晶を $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{メタノール}$ から再結晶して精製を行い色素 (101-B) を得た。収量6.0g、收率86.2%。

【0146】i) 色素 (101-C) の合成

色素 (101-B) (2.8g) にエタノール (100mL)、水 (15mL) を加え、室温で攪拌しているところへ、水硫化ナトリウム (0.56g) を加えた後、30分間加熱還流させた。反応終了後、析出した結晶を濾過し、得られた粗結晶を酢酸エチルと1mol/l-塩酸水溶液を加えて分液抽出し、更に飽和食塩水で洗浄後、酢酸エチル層をMgSO<sub>4</sub>乾燥し、吸引濾過した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去して色素 (101-C) を得た。収量1.92

ご、収率71.9%。

【0147】j) 具体的化合物例：色素101の合成  
色素(101-C)(1.3g)をDMAc(15mL)に溶解し、内温5°Cで攪拌しているところへ、アセチルクロリド(0.21mL)を徐々に滴下した。30分攪拌後、反応液に酢酸エチル及び希塩酸水溶液を加え、分液抽出し、更に飽和食塩水で洗浄後、酢酸エチル層をMgSO<sub>4</sub>乾燥し、吸引濾過した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去して粗色素(101)を得た。粗色素をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-ヘキサン)にて分離精製して、具体的化合物例：色素(101)を得た。収量1.35g、収率95.5%。 $\lambda_{max}=548.9\text{nm}$ ; $\epsilon_{max}=4.80\times 10^4$ (DMF溶液)。

#### 【0148】

〔合成例2〕(具体的化合物例102の合成)

-カプラー成分化合物(X)の合成-

k) カプラー成分中間体(X-1)の合成

m-ニトロ-N-エチルアニリン(16.6g)をo-ジクロロベンゼン(100mL)中にサスペンションし、攪拌しながらこれに炭酸カリウム(18.0g)と銅粉(2g)をゆっくりと添加して、更にp-クロロヨウドベンゼン(47.7g)を添加した後、還流するまでゆっくりと加温した。その後、還流温度にて63時間攪拌し続けた。反応液を室温まで冷却した後、セライトろ過(無機物除去)し、濾液から減圧蒸留にて溶媒を除去した。残渣(オイル物)を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(酢酸エチル/n-ヘキサン)にて分離精製した後、オイル状カプラー成分中間体(X-1)を得た。収量23.5g、収率85.1%。

【0149】l) カプラー成分中間体(X-2)の合成  
上で得られた中間体(X-1)(13.8g)をエタノール(150mL)中にサスペンションし、10%Pd-C(1g)添加し室温にて攪拌した。次に、ヒドラジン-水和物(10mL)を5分間かけて泡立ちに注意しながら滴下した。引き続き、反応混合物を還流温度にて20分間攪拌した後、熱時セライト濾過して、濾液を温水に注ぎ、攪拌しながら室温になるまで徐冷した。析出した固体をデカンテーションして水溶液を除き、固体を酢酸エチルに溶解した後、MgSO<sub>4</sub>にて乾燥し、濾過、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去した。収量12.3g、収率100%。

【0150】m) カプラー成分(X)の合成

上で得られた中間体(X-2)(12.3g)をアセトニトリル(150mL)中に溶解した後、無水酢酸(7.1mL)を滴下し、反応混合物を還流温度にて60分間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いてアセトニトリルを減圧留去し、得られたオイル状物にあらかじめ加温したn-ヘキサンを注入して、熱時攪拌した。室温まで攪拌しながら徐冷し、析出した結晶を濾過

し室温にて一晩乾燥した。収量11.8g、収率81.8%。

【0151】n) 色素(102-A)の合成

上で得られたジアゾ成分(A)4.9g、濃塩酸(11mL)、水(40mL)を内温5°Cで攪拌させ、亜硝酸ナトリウム(2.2g)を5分間で分割添加し、そのまま15分間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。カプラー成分(X)(9g)に酢酸ナトリウム(37g)、酢酸(100mL)、プロピオン酸(50mL)を加えて攪拌し、内温5°Cに冷却した三つロフラスコに、上記調製したジアゾニウム塩を10分間かけて滴下した。ジアゾニウム塩添加後、更に反応液をそのまま30分攪拌させた後、反応液に酢酸エチル及び水を注して分液抽出し、酢酸エチル層を飽和食塩水にて洗浄し、MgSO<sub>4</sub>にて乾燥した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去し、温メタノールから再結晶して、析出した色素(102-A)を吸引濾過し、単離した。収量11.5g、収率82.7%。

【0152】o) 色素(102-B)の合成

20 色素(102-A)(9.3g)をDMAc(100mL)に室温にて溶解し、炭酸カリウム(4.1g)を添加し、引き続き3,5-ジクロロ-4-ニトロベンゼン(9.5g)を加え、100°Cにて2時間加熱攪拌させた。反応液を室温まで冷却し、攪拌しながら水にあけ、酢酸エチルを注して分液抽出し、酢酸エチル層を飽和食塩水にて洗浄し、MgSO<sub>4</sub>にて乾燥した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/メタノールから再結晶して精製を行い色素(101-B)を得た。収量10.6g、収率80.9%

30

【0153】p) 色素(102-C)の合成

色素(102-B)(6.5g)にエタノール(300mL)、水(50mL)を加え、室温で攪拌しているところへ、水硫化ナトリウム(1.4g)えた後、30分間加熱還流させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いてエタノールを減圧留去し、酢酸エチルと1mol/l-塩酸水溶液を加えて分液抽出し、更に飽和食塩水で洗浄後、酢酸エチル層をMgSO<sub>4</sub>乾燥し、吸引濾過した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去して粗色素を得た。粗色素をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/メタノールから再結晶して精製を行い色素(102-C)を得た。収量5.65g、収率90.6%。

【0154】q) 具体的化合物例：色素102の合成

色素(102-C)(3.12g)をDMAc(50mL)に溶解し、内温5°Cで攪拌しているところへ、2-エチルヘキサノイルクロリド(1.5mL)を徐々に滴下した。30分攪拌後、反応液に酢酸エチル及び希塩酸水溶液を加え、分液抽出し、更に飽和食塩水で洗浄後、酢酸エチル層をMgSO<sub>4</sub>乾燥し、吸引濾過した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去

して粗色素（102）を得た。粗色素をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（酢酸エチル／n-ヘキサン）にて分離精製して、具体的な化合物例：色素（102）を得た。収量3.39g、収率90.3%。 $\lambda_{max}=533.1\text{nm}$ ； $\epsilon_{max}=4.38 \times 10^4$  (DMF溶液)。

## 【0155】

〔合成例3〕（具体的な化合物例122の合成）

r) 具体的な化合物例：色素122の合成

色素（102-C）(3.12g)をDMAc(50mL)に溶解し、内温5°Cで攪拌しているところへ、m-クロロスルホニルベンゾイルクロリド(1.4g)を徐々に加え反応させた。30分攪拌後、反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、更に30分攪拌させた。反応終了後、飽和食塩水を加え、析出した結晶を濾過した。得られた粗結晶を脱塩後、メタノールで再結晶し、具体的な化合物例：色素（122）を得た。収量3.4g、収率82.5%。 $\lambda_{max}=534.2\text{nm}$ ； $\epsilon_{max}=4.40 \times 10^4$  (DMF溶液)。

【0156】〔インクジェット記録用インク〕本発明の色素を含有する画像記録材料としては、画像、特にカラー画像を形成するための材料であれば何でもよく、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハログン化銀感光材料、印刷インク、記録ペーパー等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。

【0157】インクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記アゾ色素を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤（潤滑剤）、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加することができる。前記アゾ色素を水性媒体に分散させる場合は、前記アゾ色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、高沸点有機溶媒に溶解した前記アゾ染料を水性媒体中に分散したり、あるいは、前記アゾ色素を固体のまま微粒子状態に分散することが好ましい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、オンライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモナイザー：具体的な市販装置としてはゴーリンホモナイザー、マイクロフルイダイザー、D E B E E 2 0 0 0 等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平1

1-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0158】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサ

ノール、シクロヘキサンノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブロピレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサンリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0159】本発明のインクジェット記録用インク10重量部中は、前記アゾ色素を0.2重量部以上10重量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記アゾ色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0160】本発明のインクジェット記録用インクは、粘度が40cp以下であるのが好ましい。また、その表

面張力は $200\mu\text{N}/\text{cm}$ 以上 $1000\mu\text{N}/\text{cm}$ 以下であるのが好ましい。粘度及び表面張力は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤及び界面活性剤を添加することによって、調整できる。

【0161】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

【0162】【インクジェット記録方法】本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0163】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、G P、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは $10\sim250\mu\text{m}$ 、坪量は $10\sim250\text{g}/\text{m}^2$ が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化

ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0164】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0165】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結合剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0166】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記

載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0167】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15重量%が好ましく、特に3～10重量%であることが好ましい。

【0168】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0169】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-2・994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0170】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリין、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレ

ーインク液Aの組成—

- ・アゾ色素（具体的化合物例122）
- ・ジェチレングリコール

\*ン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0171】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンブン、カチオン化デンブン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0172】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-131648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0173】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0174】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例1】

（水性インクの調製）下記の成分を30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μ、直徑4.7mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

- ・テトラエチレングルコールモノブチルエーテル
- ・グリセリン
- ・ジエタノールアミン
- ・水

【0175】前記アゾ色素を、下記表1に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Hを調製した。

【0176】(画像記録及び評価) インク液A～Hを用いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セイコーエプソン(株)製)で、フォト光沢紙(富士写真フィルム(株)製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード)に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表1に示す。下記表1中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター(アトラスC.165)を用いて、画像にキセノン光(8万5千ルクス)を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率( $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ )を算出し、評価した。

画像濃度は反射濃度計(X-Rite 310TR)を用\*

- 9重量部
- 7重量部
- 1重量部
- 70重量部

\*いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。評価結果を下記表1に示す。下記表1中、いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。耐

10オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として、三段階で評価した。

【0177】

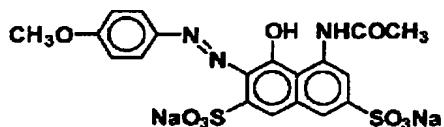
【表1】

インク液	色素	色相(評価)	光堅牢性評価	耐オゾン性評価
A	アゾ色素122	マゼンタ(○)	○	○
B	アゾ色素123	マゼンタ(○)	○	○
C	アゾ色素125	マゼンタ(○)	○	○
D	アゾ色素126	マゼンタ(○)	○	○
E	下記の比較用色素(A)	マゼンタ(△)	×	○
F	下記の比較用色素(B)	マゼンタ(×)	△	×
G	下記の比較用色素(C)	マゼンタ(×)	△	×
H	下記の比較用色素(D)	マゼンタ(×)	△	×

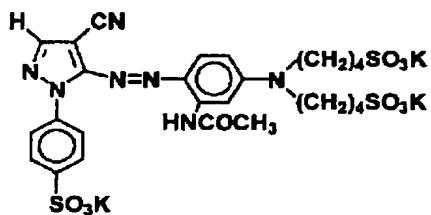
【0178】

【化33】

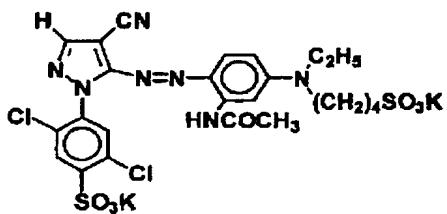
## (比較色素A)



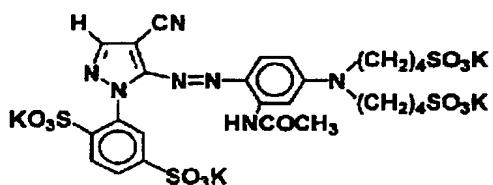
## (比較色素B)



## (比較色素C)



## (比較色素D)



【0179】表1に示すように、インク液A～Dから得られたマゼンタ画像は、インク液E～Hから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、インク液A～Dを用いて得られた画像は、光堅牢性が優れていた。

【0180】更に、インク液A～Dを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）により、スーパーファイン専用光沢紙（MJA4S3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも表1と同様の結果が得られた。

## 【0181】〔実施例2〕

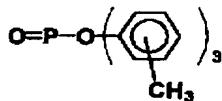
(試料101の作製) アゾ色素（具体的化合物例101；油溶性染料）5.63g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒(s-2)4.22g、下記高沸点有機溶媒(s-11)5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで搅拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフューリダイザ（MICROFLUIDIX INC）に

て600barの圧力で5回通過させて微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

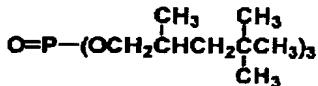
## 【0182】

## 【化34】

S-2



S-11



20

【0183】（試料102～110の作製）試料101のアゾ色素（具体的化合物例101；油溶性染料）を下記表2のアゾ色素（油溶性染料）に変更した以外は、試料101と同様に試料102～110を作製した。こうして得られた試料101～110の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を下記表2に示す。

30 【0184】（画像記録及び評価）インク試料101～110及び比較試料について下記評価を行った。その結果を下記表2に示す。尚、表2において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フィルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0185】<色調>記録した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L\*a\*b\*色空間系に基づいて、a\*、b\*を算出した。マゼンタとして好ましい色調を下記のように定義した。

## 【0186】

好ましいa\*：76以上、

好ましいb\*：-30以上0以下

A：a\*、b\*ともに好ましい領域

B：a\*、b\*の一方のみ好ましい領域

C：a\*、b\*のいずれも好ましい領域外

【0187】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した

50

画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0188】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0189】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC.I65)を用いて、キセノン光(85000lx)を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の\*

\*場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0190】<耐オゾンガス性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0191】

【表2】

試験番号	色素	粒径 (nm)	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾン性
比較試料	比較色膏D	—	白	B	B	B	C
試料101	101	58	A	A	A	A	A
試料102	102	50	A	A	A	A	A
試料103	103	62	A	A	A	A	A
試料104	105	61	A	A	A	A	A
試料105	106	59	A	A	A	A	A
試料106	107	63	A	A	A	A	A
試料107	110	69	A	A	A	A	A
試料108	113	67	A	A	A	A	A
試料109	114	83	A	A	A	A	A
試料110	121	79	A	A	A	A	A

【0192】表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0193】【実施例3】実施例2で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0194】

※【発明の効果】本発明によれば、1)インクジェット用染料及び該染料合成中間体として有用であり、また、有用な化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る特定の構造の新規なヘテリルアニリンアゾ色素誘導体を提供し、2)該ヘテリルアニリンアゾ色素誘導体の使用により、良好な色相を有し、光及びオゾンガス堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 阿妻 靖史

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(34) 手開 2002-53777 (P 2002-53777 A)

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02 FC06  
2H086 BA55  
4J039 BA29 BC05 BC12 BC20 BC29  
BC33 BC36 BC37 BC40 BC41  
BC44 BC47 BC50 BC51 BC52  
BC54 BC55 BC56 BC57 BC72  
BC76 BC77 BC79 BE02 CA03  
CA06 EA35 EA40 GA24